

je unsymmetrischer die Molekel ist<sup>87</sup>). Von *Fischer* und *Neumann*<sup>88</sup>) sind die UV-Spektren von Heterocyclen, die durch Anellierung zweier Pyrimidin-Ringsysteme entstehen, diskutiert. Als hauptchromophore Gruppe wird  $O=C-C=C-C=O$  angesehen, da das  $C=C-C=O$ -System des Purins nicht über  $\lambda_{max} = 305 \text{ m}\mu$  absorbiert und die Absorptionsbande bei den untersuchten Substanzen weiter im Rot liegt.

Bei Xanthin kam man zu dem Schluß, daß die Salzbildung an der 2,3-CONH-Gruppe neben einer geringen Rotverschiebung der ersten Bande sich hauptsächlich durch eine Verstärkung der Absorption zwischen 220 und 250  $\text{m}\mu$  auswirkt.

Die Spektren von Pteridinen sind von *Albert*<sup>89</sup>) u. a. diskutiert. Das Kation der Aminopteridine absorbiert kurzwelliger als deren Anion. Auch hier zeigt sich, daß das Carboxyl-Ion optisch geringer wirksam ist als die freie Carboxyl-Gruppe. Hierauf wies bereits *Dannenberg*<sup>10</sup>) bei Oxy-benzoësäure hin. Diese Regel hat sich bei den meisten aliphatischen und aromatischen Säuren bestätigt.

Ersetzt man die OH-Gruppe der Oxybenzoësäuren durch  $\text{NH}_2$ , so läßt das Absorptionsspektrum der Aminobenzoësäuren eine Rotverschiebung erkennen. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppe hat also eine größere optische Wirksamkeit als die OH-Gruppe. Das Hydrochlorid aller 3 möglichen Amino-benzoësäuren gibt die gleiche Absorption wie die Benzoësäure selbst. Der Einfluß des  $\text{NH}_2$  wird also durch Salzbildung aufgehoben<sup>90</sup>). Wie Acetylierung eine Verfestigung der  $\pi$ -Elektronen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe und dadurch Verringerung der optischen Wirksamkeit hervorruft, so verschwindet bei der Salzbildung das freie Elektronenpaar. Das Phenolat-Ion wie auch das Enolat-Ion absorbieren gegenüber der freien OH-Gruppe langwelliger<sup>55, 91</sup>). Diese Regelmäßigkeiten bestätigen sich bei den Pteridinen. So hat eine  $\text{NH}_2$ -Substitution einen größeren Einfluß als eine OH-Substitution. Die Spektren der Anionen der Oxy-Verbindung ähneln denen der entsprechenden Amine. Dieser Effekt zeigt sich in ähnlicher Weise bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>92</sup>).

<sup>87</sup>) L. F. Cavalieri u. A. Bendich, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2587 [1950]; E. R. Blout u. M. Fields, ebenda 72, 479 [1950].

<sup>88</sup>) F. G. Fischer u. W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 572, 230 [1951].

<sup>89</sup>) A. Albert, D. J. Brown u. G. Cheeseman, J. Chem. Soc. [London] 1951, 474.

<sup>90</sup>) R. Witzinger: Organ. Farbstoffe, 1933; M. Pestemer, T. Langer u. F. Manchen, Mh. Chem. 63, 3206 [1936]; 70, 104 [1937].

<sup>91</sup>) H. Ley u. W. Manecke, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 777 [1923].

<sup>92</sup>) R. N. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2127 [1945].

Bemerkenswert ist, daß das 4-Oxy-pteridin in 93 proz. Alkohol wie in Wasser ein gleiches Spektrum zeigt. Man darf vermuten, daß der Unterschied in der Dielektrizitätskonstante nicht ausreicht, um den Anregungszustand in der Molekel zu ändern, wie es unter diesen Bedingungen bei 2 und 4-Oxy-acridinen<sup>93</sup>) beobachtet wird.

Die Spektren von Anthracen, Acridin und Phenazin ähneln sich weitgehend<sup>94</sup>).

Die Absorption der Azlactone läßt sich in erster Näherung auf die von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketonen, die einen Phenylkern in Konjugation haben, zurückführen<sup>95</sup>). *Oferend* u. a.<sup>96</sup>) versuchen die Spektren von Pyridazinen zu deuten.

Hingewiesen sei noch auf die Verfeinerung der UV-Absorptions-Aufnahmetechnik, die *Caspersson*<sup>97</sup>) bei der Bestimmung der Absorptionen mikroskopischer Objekte benutzte. Es gelang ihm dabei unter anderem in Zelleinheiten Nucleinsäuren nachzuweisen. Seine Arbeiten sind in der ausführlichen Diskussion der UV-Absorptionen der Proteine von *Dannenberg*<sup>98</sup>) erwähnt.

Die angeführten Beispiele zeigen, welche Fülle von Aussagen man bei UV-Spektren machen kann. Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß die erwähnten Regelmäßigkeiten in erster Linie bei optisch einfachen Molekülen und auch hier nicht streng gelten. Je komplizierter die Molekel wird, um so weniger Wahrscheinlichkeit haben die aus den Spektren gezogenen Schlüsse. Grundsätzlich ist es im Oegensatz zur UR-Spektrographie<sup>99</sup>) nicht möglich, aus dem gleichen UV-Spektrum zweier Substanzen deren Identität abzuleiten. Man darf höchstens ähnliche Chromophore erwarten. Es wird das Ziel sein, an einem möglichst großen Material innerhalb einer Stoffklasse zunächst empirisch ähnliche Rechenregeln aufzustellen, wie sie *Woodward*<sup>20, 46</sup>) für einfache Systeme (Sterioide) auffand, um so auch die Spektren optisch komplizierterer Moleküle näherungsweise zu verstehen.

Eintrag am 18. Juni 1951

[A 368]

<sup>93</sup>) A. Albert u. R. N. Short, J. Chem. Soc. [London] 1945, 760.

<sup>94</sup>) D. Radulescu u. G. Ostrogovich, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2233 [1931].

<sup>95</sup>) F. W. Schueler u. S. C. Wang, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2220 [1950].

<sup>96</sup>) J. Chem. Soc. [London] 1950, 3505.

<sup>97</sup>) T. Caspersion, O. Nyström u. Santesson, Naturwiss. 28, 29 [1941]; T. Caspersion u. B. Thorell, ebenda 28, 363 [1941].

<sup>98</sup>) H. Dannenberg, diese Ztschr. 63, 208 [1951].

<sup>99</sup>) W. Lüttke, diese Ztschr. 63 [1951], im Druck.

## Zuschriften

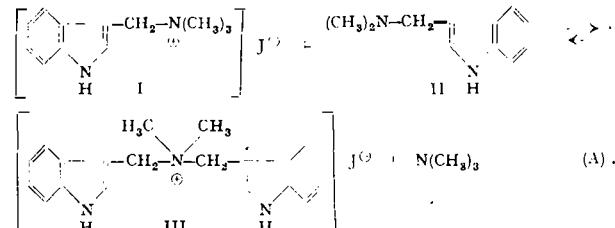
### Die Umsetzung quartärer Salze von Mannich-Basen mit tertiären Aminen (Zur Reindarstellung quartärer Salze des Gramins)

Von Prof. Dr. C. SCHÖPF und Dipl. Chem. J. THESING

Vorläufige Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Techn. Hochschule Darmstadt

Die Angaben der Literatur über das Jodmethylat des Gramins sind ungenau und widersprüchsvoll. Wir haben, da wir reines Gramin-jodmethylat (I) für synthetische Versuche benötigten, die Verhältnisse aufgeklärt und berichten im folgenden vorläufig darüber.

Bei der Einwirkung von Methyljodid auf Gramin (II) erhält man das erwartete quartäre Salz I nicht rein, weil sich das primär gebildete Gramin-jodmethylat (I) schon bei Zimmertemperatur überraschend schnell mit noch unverändertem Gramin (II) umsetzt nach

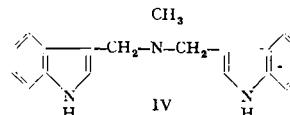


Es entsteht ein Gemisch von Reaktionsprodukten, das neben dem gesuchten Gramin-jodmethylat (I = Trimethyl-skatyl-ammoniumjodid) das Dimethyl-diskatyl-ammoniumjodid (III) enthält. Bei dessen Bildung aus I und II wird Trimethylamin abgespalten, das zuerst von J. Madinaveitia<sup>1)</sup> bei dieser Reaktion nachgewiesen wurde; es geht mit Methyljodid weiter in Tetramethyl-ammoniumjodid über. Die Abtrennung von III gelingt am besten durch Aufnehmen in Wasser, in dem es schwer löslich ist, und Überführung in das bei 165–166° schmelzende Pikrat.

<sup>1</sup>) J. chem. Soc. [London] 1937, 1928; vgl. Th. Wieland, E. Fischer u. F. Moewus, Liebigs Ann. Chem. 561, 47 [1949].

Das bisher noch nicht beschriebene Dimethyl-diskatyl-ammoniumjodid (III) kristallisiert im Laufe von weniger als 1 min bei Zimmertemperatur aus der Lösung von äquimolekularen Mengen I und II in 60 proz. Äthanol in über 90 proz. Ausbeute aus. Seine Konstitution wurde von uns außer durch die Analyse noch auf folgende Weise gesichert:

Methyl-diskatyl-amin (IV) wurde auf zwei Wegen dargestellt; einmal durch Umsetzung von Indol mit Methylamin und Formaldehyd in Analogie zu der Gramin-Synthese von H. Kühn und O. Stein<sup>2</sup>), dann durch Umsetzung von Methylamin mit reinen quartären Salzen des Gramins, wobei das Methylamin analog Gleichung A aus 2 Mol des quartären Salzes jeweils Trimethylamin verdrängt. Durch Anlagerung von Methyljodid an IV unter Salz III erhalten.



Weiter haben wir gefunden, daß III mit Kaliumcyanid glatt unter Bildung von je 1 Mol Heterauxin-nitril und Gramin reagiert in derselben Weise, wie quartäre Salze des Gramins mit Kaliumcyanid in Heterauxin-nitril und Trimethylamin übergehen. Auch durch diese Umsetzung ist die Konstitution von III bewiesen.

Dimethyl-diskatyl-ammoniumsalze (III) fanden wir bei der Umsetzung von Gramin mit allen üblichen Methylierungsmitteln (Methyljodid, Dimethylsulfat und p-Toluolsulfonsäure-methylester). Auch mit Äthyljodid und Benzylbromid entstehen sie. Dabei wird natürlich nicht Trimethylamin, sondern Dimethyl-äthylamin bzw. Dimethyl-benzylamin abgespalten.

Will man die quartären Salze des Gramins rein darstellen, so muß man so arbeiten, daß ihre Bildung schneller verläuft als ihre Weiterreaktion mit noch unverändertem Gramin nach Gleichung A. Dies erreicht man z. B. durch hohe Konzentration an Alkylierungsmittel und durch das Arbeiten in einem Lösungsmittel, in dem das primär gebildete quartäre Salz I besonders schwer löslich ist, so daß es durch sofortiges Auskristallisieren der Weiterreaktion mit unverändertem Gramin entgeht. Eine noch wesentlich bessere Möglichkeit fanden wir darin, daß wir Alkylierungsmittel auf Lösungen von Gramin-acetat oder von Salzen des

<sup>2</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 567 [1937].

